

Customer No.:

PATENT



22852

PATENT TRADEMARK OFFICE

Attorney Docket No. 05725.1225-00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
)  
**Stéphane SABELLE et al.** )  
)  
Application No.: New U.S. Patent Application ) Group Art Unit: Unassigned  
)  
Filed: July 7, 2003 ) Examiner: Unassigned  
)  
For: PARA-PHENYLENEDIAMINE )  
DERIVATIVES CONTAINING A )  
PYRROLIDYL GROUP, AND USE OF )  
THESE DERIVATIVES FOR )  
COLORING KERATIN FIBERS )

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of French Patent Application No. 02 08514, filed July 5, 2002, for the above identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of French Patent Application No. 02 08514.

If any fees are due in connection with the filing of this paper, the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 06-0916.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

By:

*Thalia V. Warnement*  
Thalia V. Warnement  
Reg. No. 39,064

Dated: July 7, 2003

FINNEGAN  
HENDERSON  
FARABOW  
GARRETT &  
DUNNER LLP

1300 I Street, NW  
Washington, DC 20005  
202.408.4000  
Fax 202.408.4400  
www.finnegan.com

1



# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION**

**COPIE OFFICIELLE**

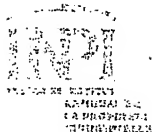
Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 26 MAI 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE



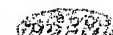


35 bis, rue de Saint-Pétersbourg,  
75000 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

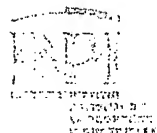
DU 040 W / 260599

<b>REMERSE DES PIÈCES</b> DATE 05/07/2002 LIEU 93 N° D'ENREGISTREMENT 0208514 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 05 JUL. 2002 Vos références pour ce dossier (facultatif) OA02197/MF		<b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> L'OREAL Murielle FEVRIER - DPI 6, rue Bertrand Sinholle 92585 CLICHY cedex France	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>NATURE DE LA DEMANDE</b> Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____ ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date ____/____/____ Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale N° _____ Date ____/____/____		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> Dérivés de para-phénylènediamine à groupement pyrrolidinyle substitué par un radical cyclique particulier et utilisation de ces dérivés pour la coloration de fibres kératiniques			
<b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		L'ORÉAL SA _____ _____	
Adresse Rue Code postal et ville		14, rue Royale 75008 PARIS	
Pays Nationalité N° de téléphone (facultatif) N° de télécopie (facultatif)		France Française 01.47.56.84.50 01.47.56.73.88	

1er dépôt

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2



REMISE DES PIÈCES	
DATE	05/07/2002
LIEU	99
N° D'ENREGISTREMENT	0208514
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		0A02197/MP	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		FEVRIER	
Prénom		Murielle	
Cabinet ou Société		L'ORÉAL	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sinholle	
	Code postal et ville	92585	CLICHY Cedex
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.84.50	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	

**DERIVES DE PARA-PHÉNYLÈNEDIAMINE A GROUPEMENT  
PYRROLIDINYLE SUBSTITUE PAR UN RADICAL CYCLIQUE PARTICULIER ET  
UTILISATION DE CES DERIVES POUR LA COLORATION DE FIBRES  
KERATINIQUES.**

5 L'invention a pour objet de nouveaux dérivés de para-phénylènediamine à groupement pyrrolidinyle substitué par un radical particulier, les compositions tinctoriales les contenant ainsi que le procédé de teinture de fibres kératiniques à partir de ces compositions.

10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou para-phénylènediamines, des ortho ou para-aminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, des dérivés de pyrazolo[1,5-a]pyrimidine, des dérivés de pyrimidines, des dérivés de pyridine, des dérivés de 5,6-dihydroxyindole, des dérivés  
15 de 5,6-dihydroxyindoline appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

20 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les méta-phénylènediamines, les méta-aminophénols, les méta-hydroxyphénols et certains composés hétérocycliques tels que par exemple des dérivés de pyrazolo[1,5-b]-1,2,4,-triazoles, des dérivés de pyrazolo[3,2-c]-1,2,4,-triazoles, des dérivés de pyrazolo[1,5-  
25 a]pyrimidines, des dérivés de pyridine, des dérivés de pyrazol-5-one, des dérivés d'indoline et des dérivés d'indole.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30 La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée, présenter une bonne tenue face aux agents

1er dépôt

2

extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possibles, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts  
5 de coloration les plus faibles possibles tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine. Ils doivent également présenter une bonne stabilité chimique dans les formulations. Ils doivent présenter un bon profil toxicologique.

Dans le domaine de la coloration capillaire, la para-phénylènediamine, la  
10 para-toluène diamine sont des bases d'oxydation largement utilisées. Elles permettent d'obtenir avec des coupleurs d'oxydation des nuances variées.

Cependant, il existe un besoin de découvrir de nouvelles base d'oxydation présentant un meilleur profil toxicologique que la para-phénylènediamine et la para-  
15 toluène diamine, tout en permettant de conférer aux cheveux d'excellente propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de ténacité aux agents extérieurs.

Il est déjà connu d'utiliser des dérivés de para-phénylènediamine substitués par un groupement pyrrolidinique comme base d'oxydation pour la coloration de fibres  
20 kératiniques. Par exemple, le brevet US 5,851,237 décrit l'utilisation de dérivés 1-(4-aminophényl)pyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau benzénique afin de remplacer la para-phénylènediamine.

Le brevet US 5,993,491 propose l'utilisation de dérivés de N-(4-aminophényl)-2-hydroxyméthylpyrrolidine éventuellement substitués sur le noyau  
25 benzénique et sur l'hétérocycle pyrrolidinique en position 4 par un radical hydroxy afin de remplacer la para-phénylènediamine.

La demande de brevet JP 11-158048 propose des compositions contenant au moins un composé choisi parmi des dérivés de 4-aminoaniline

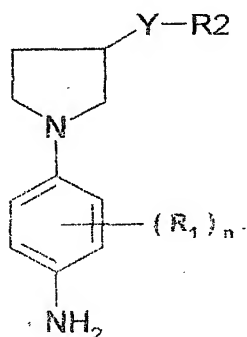


Ces composés ne permettent pas de conférer aux cheveux une coloration de qualité équivalente à celle obtenue avec la para-phénylènediamine ou avec la para-toluènediamine du fait d'un manque d'intensité et d'uniformité de la couleur.

Il existe donc un réel besoin de découvrir de nouvelles bases d'oxydation présentant à la fois un bon profil toxicologique et des propriétés telles que les compositions les contenant permettent de conférer aux cheveux d'excellentes propriétés d'intensité de couleur, de variété de nuances, d'uniformité de la couleur et de ténacité vis à vis des différentes agressions extérieures que peuvent subir les cheveux.

Le but de la présente invention est de développer de nouvelles compositions tinctoriales ne présentant pas les inconvénients des bases d'oxydation de la technique antérieure en fournissant de nouvelles compositions tinctoriales pour la teinture de fibres kératiniques qui ne dégradent pas les fibres kératiniques, tout en étant capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, peu sélectives particulièrement résistantes et présentant un bon profil toxicologique.

Ce but est atteint avec la présente invention qui a pour objet des dérivés de para-phénylènediamine substitués par un groupement pyrrolidinyle de formule (I) et leurs sels d'addition



(I)

dans laquelle

- n est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque n est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux R<sub>1</sub> peuvent être identiques ou différents,
- R<sub>1</sub> représente un atome d'halogène ; une chaîne hydrocarbonée en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée pouvant être remplacée par un ou plusieurs atomes

d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre, par un groupement SO ou SO<sub>2</sub>, le radical R<sub>1</sub> ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; cette chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino, mono- ou di-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)amino, tri-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ammonium,

- Y représente une liaison covalente ou une chaîne alkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>, linéaire ou ramifiée, un ou plusieurs atomes de carbone de cette chaîne pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, de soufre, SO ou SO<sub>2</sub> ; la chaîne pouvant être substituée par un radical hydroxyle, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, amino, alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou dialkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ; la chaîne pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétones,
- R<sub>2</sub> représente un carbocycle ou un hétérocycle ayant de 3 à 7 chaînons, saturé ou insaturé, pouvant être substitué par au moins un radical choisi parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

L'invention a aussi pour objet une composition tinctoriale contenant au moins un dérivé de para-phénylènediamine de formule (I) à titre de base d'oxydation.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de ces dérivés pour la teinture de fibres kératiniques ainsi qu'un procédé de teinture de fibres kératiniques, en particuliers les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre de la composition de la présente invention.

La composition de la présente invention permet en particulier d'obtenir une coloration de fibres kératiniques chromatique, puissante, peu sélective, tenace et qui présente un bon profil toxicologique.

Dans le cadre de l'invention, une chaîne hydrocarbonée aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée pouvant contenir des insaturations du type alcène ou alcyne. Une chaîne hydrocarbonée alicyclique est une chaîne ramifiée contenant une structure cyclique et pouvant contenir une ou plusieurs insaturations du type alcène

carboxyméthyle, 1-aminométhyle, 2-carboxyéthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-hydroxypropyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-hydroxy-2-aminoéthyle, 1-amino-2-hydroxyéthyle, 1,2-diaminoéthyle, méthoxy, éthoxy, allyloxy, 2-hydroxyéthoxy.

Dans le cadre de l'invention, n est de préférence égal à 0 ou 1.

5 Selon un mode de réalisation particulier,  $R_1$  est choisi parmi un atome d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , un radical hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ . A titre d'exemple,  $R_1$  est choisi parmi un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropyloxy, 2-hydroxyéthoxy.

10 Lorsque Y représente une liaison covalente alors  $R_2$  est directement relié au cycle pyrrolidinique. Lorsque Y représente une chaîne alkylène, alors Y est de préférence une chaîne alkylène en  $C_1-C_8$  pouvant contenir un ou plusieurs motifs choisis parmi  $-O-$ ,  $-NR'-$  ou  $-NR'CO-$  avec R' représentant un hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ . Y peut aussi représenter les motifs suivants  $-O-$ ,  $-NR'-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$  ou  
15  $-SO_2$ .

A titre d'exemple, le radical  $R_2$  peut être choisi parmi les cycles imidazolique, pyrrolidinique, pipérazinique, pipéridinique, triazolique diazépanique, pyrazolique, morpholinique, tétrazolique, furanique, thiophénique, pyrrolique, oxazolique, thiazolique, ainsi que tous les cycles correspondants obtenus par  
20 réduction d'une ou plusieurs doubles liaisons des cycles décrits ci dessus. Les cycles triazoliques peuvent être des cycles 1,2,3 triazolique ou 1,2,4 triazolique.

Selon un mode de réalisation préféré,  $R_2$  est un hétérocycle azoté. De préférence,  $R_2$  est choisi parmi les cycles imidazolique, pyrrolidinique, pipérazinique, pipéridinique, triazolique, diazépanique, pyrazolique.

25 Selon un mode de réalisation particulier,  $R_2$  est relié à Y par l'intermédiaire d'un des atomes d'azote de l'hétérocycle azoté.

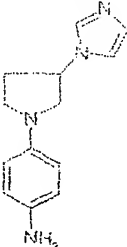
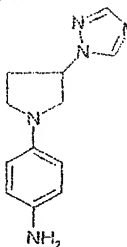
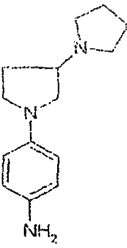
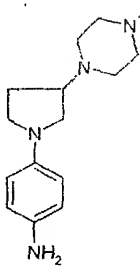
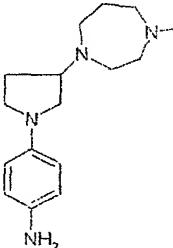
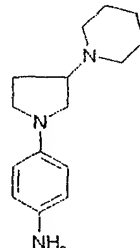
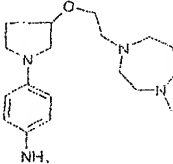
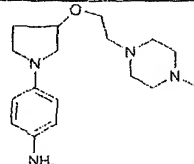
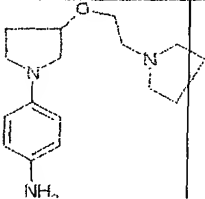
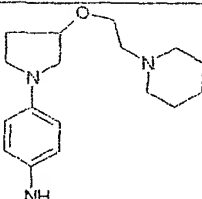
Lorsque  $R_2$  est un carbocycle,  $R_2$  est de préférence choisi parmi les cycloalkyle en  $C_4-C_7$  ou un radical aryle, de préférence phényle.

Les composés de formule (I) peuvent être sous forme de sels d'acide avec  
30 des acides minéraux forts tels que par exemple HCl, HBr,  $H_2SO_4$ , ou avec des acides organiques tels que, par exemple, l'acide acétique, lactique, tartrique, citrique ou succinique.

A titre d'exemples de dérivés de formule (I), on peut citer :

1er dépôt

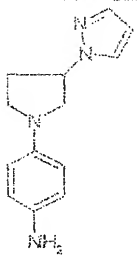
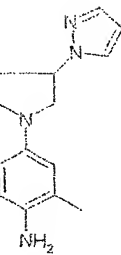
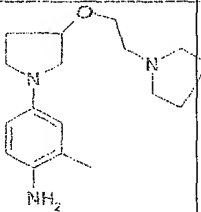
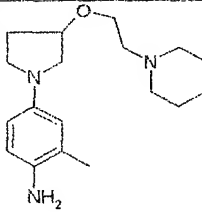
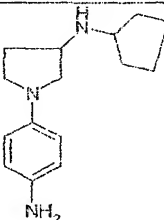
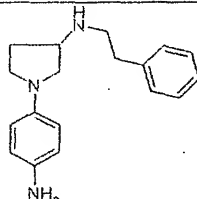
6

	4-(3-imidazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine		4-(3-[1,2,4]Triazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
	4-[1,3']Bipyrrolidinyl-1'-yl)-phénylamine		4-[3-(4-Méthyl-piperazin-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
	4-[3-(4-Méthyl-[1,4]diazépan-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine		4-[3-(pipéridine-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
	4-[3-[2-(4-Méthyl-[1,4]diazépan-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine		4-[3-[2-(4-Méthyl-pipérazin-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
	4-[3-(2-Pyrrolidin-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine		4-[3-(2-Piperidin-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine

	4-(3-morpholin-4-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine		2-Méthyl-4-(3-morpholin-4-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
	[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine		2-Méthyl-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine
	4-(3-Imidazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-2-méthyl-phénylamine		2-Méthyl-4-(3-[1,2,4]triazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
	4-[1,3']Bipyrrolidinyl-1'-yl-2-méthyl-phénylamine		2-Méthyl-4-[3-(4-méthyl-pipérazin-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
	2-Méthyl-4-[3-(4-méthyl-[1,4]diazépan-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine		2-Méthyl-4-[3-(pipéridine-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
	2-Méthyl-4-{3-[2-(4-méthyl-[1,4]diazépan-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl}-phénylamine		2-Méthyl-4-{3-[2-(4-méthyl-pipérazin-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl}-phénylamine

1er dépôt

8

	4-(3-Pyrazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine		2-Méthyl-4-(3-pyrazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
	2-Méthyl-4-[3-(2-pyrrolidin-1-yl-éthoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine		2-Méthyl-4-[3-(2-pipéridin-1-yl-éthoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
	[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-cyclopentyl-amine		[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-phénéthyl-amine

Parmi ces composés, les composés suivants sont particulièrement préférés :

- 4-(3-Imidazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine
- 5 -4-[1,3']Bipyrrolidiny-1'-yl-phénylamine
- 4-[3-(4-Méthyl-pipérazin-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
- 4-[3-[2-(4-Méthyl-pipérazin-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
- 4-[3-(2-Pyrrolidin-1-yl-éthoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
- 4-[3-(pipéridine-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
- 10 -4-[3-(2-Pipéridin-1-yl-éthoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine
- [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine

-4-(3-Pyrazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine  
-2-Méthyl-4-(3-pyrazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine  
-2-Méthyl-4-[3-(2-pyrrolidin-1-yl-éthoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine  
-2-Méthyl-4-[3-(2-piperidin-1-yl-éthoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine.

5 La composition tinctoriale de la présente invention comprend, dans un milieu cosmétiquement acceptable et approprié pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier les fibres kératiniques humaines, à titre de base d'oxydation au moins un dérivé de formule (I) tel que défini précédemment.

La ou les bases d'oxydation de l'invention sont en général présentent  
10 chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La composition tinctoriale de l'invention peut contenir un ou plusieurs coupleurs conventionnellement utilisés pour la teinture de fibres kératiniques. Parmi ces coupleurs, on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols, les coupleurs naphtaléniques, les coupleurs  
15 hétérocycliques et leur sels d'addition.

A titre d'exemple, on peut citer le 2-méthyl 5-aminophénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 6-chloro-2-méthyl-5-aminophénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-  
20 dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxybenzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, la 3-uréido aniline, le 3-uréido 1-diméthylamino benzène, le sésamol, le 1- $\beta$ -hydroxyéthylamino-3,4-méthylènedioxybenzène, l' $\alpha$ -naphtol, le 2 méthyl-1-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl  
25 indole, la 2-amino-3-hydroxy pyridine, la 6-hydroxy benzomorpholine la 3,5-diamino-2,6-diméthoxypyridine, le 1-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino-3,4-méthylène dioxybenzène, le 2,6-bis-( $\beta$ -hydroxyéthylamino)toluène et leurs sels d'addition avec un acide.

Dans la composition de la présente invention, le ou les coupleurs sont chacun généralement présents en quantité comprise entre 0,001 et 10 % en poids  
30 environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

La composition de la présente invention peut en outre comprendre une ou plusieurs bases d'oxydation additionnelles classiquement utilisées en teinture d'oxydation. A titre d'exemple, ces bases d'oxydation additionnelles sont choisies

parmi les para-phénylènediamines autres que celles décrites précédemment, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les bis-para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

Parmi les para-phénylènediamines, on peut citer à titre d'exemple, la para-phénylènediamine, la para-toluylènediamine, la 2-chloro para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylènediamine, la 2,5-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diéthyl para-phénylènediamine, la N,N-dipropyl para-phénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl para-phénylènediamine, la 2-fluoro para-phénylènediamine, la 2-isopropyl para-phénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) para-phénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl para-phénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl para-phénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) para-phénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) para-phénylènediamine, la N-phényl para-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy para-phénylènediamine, la N-( $\beta$ -méthoxyéthyl) para-phénylènediamine, la 4-aminophénylpyrrolidine, la 2-thiényl para-phénylènediamine, le 2- $\beta$ -hydroxyéthylamino 5-amino toluène, la 3-hydroxy 1-(4'-aminophényl)pyrrolidine et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-phénylènediamines citées ci-dessus, la para-phénylènediamine, la para-toluylènediamine, la 2-isopropyl para-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl para-phénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl para-phénylènediamine, la 2,6-diéthyl para-phénylènediamine, la 2,3-diméthyl para-phénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)



aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diamino phénoxy)-3,6-dioxaoctane, et leurs sels  
5 d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-  
10 amino 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols, on peut citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les bases hétérocycliques, on peut citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy  
20 pyridine, la 2-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

D'autres bases d'oxydation pyridiniques utiles dans la présente invention sont les bases d'oxydation 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyridines ou leurs sels d'addition décrits par exemple dans la demande de brevet FR 2801308. A titre d'exemple, on  
25 peut citer la pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-acétylamino pyrazolo-[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la 2-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; l'acide 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-2-carboxylique ; la 2-méthoxy-pyrazolo[1,5-a]pyridine-3-ylamine ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-méthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-yl)-éthanol ; le 2-(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-yl)-  
30 éthanol ; le (3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-2-yl)-méthanol ; la 3,6-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la 3,4-diamino-pyrazolo[1,5-a]pyridine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,7-diamine ; la 7-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-ylamine ; la pyrazolo[1,5-a]pyridine-3,5-diamine ; la 5-morpholin-4-yl-pyrazolo[1,5-a]pyridin-3-

ter dépôt

12

pyrimine ; le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-5-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ;  
le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridin-7-yl)-(2-hydroxyéthyl)-amino]-éthanol ; la 3-  
amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-5-ol ; 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-4-ol ; la 3-  
amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-6-ol ; la 3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyridine-7-ol ;

5 ainsi que leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut citer les composés décrits par  
exemple dans les brevets DE 2359399 ; JP 88-169571 ; JP 05-63124 ; EP 0770375  
ou demande de brevet WO 96/15765 comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la  
4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la  
10 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés  
pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet  
FR-A-2750048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-  
diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-  
pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-  
15 amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le  
2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-  
a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-  
(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-  
(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-  
20 3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,5,N7,N7-  
tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-  
imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine et leurs sels d'addition avec un  
acide et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut citer les composés décrits dans les  
25 brevets DE 3843892, DE 4133957 et demandes de brevet WO 94/08969,  
WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl  
pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β-hydroxyéthyl) pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-

1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

La ou les bases d'oxydation présentes dans la composition de l'invention sont en général présentent chacune en quantité comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, de préférence entre 0,005 et 6 %.

D'une manière générale, les sels d'addition des bases d'oxydation et des coupleurs utilisables dans le cadre de l'invention sont notamment choisis parmi les sels d'addition avec un acide tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates, les tosylates, les benzènesulfonates, les phosphates et les acétates et les sels d'addition avec une base telles que la soude, la potasse, l'ammoniaque, les amines ou les alcanolamines.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre contenir un ou plusieurs colorants directs pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzénique, les colorants directs azoïques, les colorants directs méthiniques. Ces colorants directs peuvent être de nature non ionique, anionique ou cationique.

Le milieu approprié pour la teinture appelé aussi support de teinture est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcools inférieurs en  $C_1$ - $C_4$ , tels que l'éthanol et l'isopropanol ; les polyols et éthers de polyols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, et leurs mélanges.

Les solvants sont, de préférence, présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de

la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

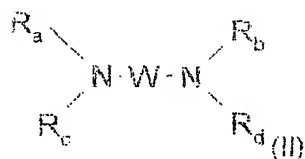
La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des  
5 cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents  
10 antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Les adjuvants ci dessus sont en général présents en quantité comprise  
15 pour chacun d'eux entre 0,01 et 20 % en poids par rapport au poids de la composition.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne  
20 soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de  
25 systèmes tampons classiques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique,



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub>, R<sub>c</sub> et R<sub>d</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Le procédé de la présente invention est un procédé dans lequel on applique sur les fibres la composition selon la présente invention telle que définie précédemment, en présence d'un agent oxydant pendant un temps suffisant pour obtenir la coloration désirée. La couleur peut être révélée à pH acide, neutre ou alcalin et l'agent oxydant peut être ajouté à la composition de l'invention juste au moment de l'emploi ou il peut être mis en œuvre à partir d'une composition oxydante le contenant, appliquée simultanément ou séquentiellement à la composition de l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition selon la présente invention est mélangée, de préférence au moment de l'emploi, à une composition contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant, cet agent oxydant étant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques. Après un temps de pose de 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, les fibres kératiniques sont rincées, lavées au shampooing, rincées à nouveau puis séchées.

Les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques sont par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, les peracides et les enzymes oxydases parmi lesquelles on peut citer les peroxydases, les oxydo-réductases à 2 électrons telles que les uricases et les oxygénases à 4 électrons comme les laccases. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

La composition oxydante peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

5 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

10 La composition prête à l'emploi qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

15 L'invention a aussi pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture dans lequel un premier compartiment renferme la composition tinctoriale de la présente invention définie ci-dessus et un deuxième compartiment renferme un agent oxydant. Ce dispositif peut être équipé d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

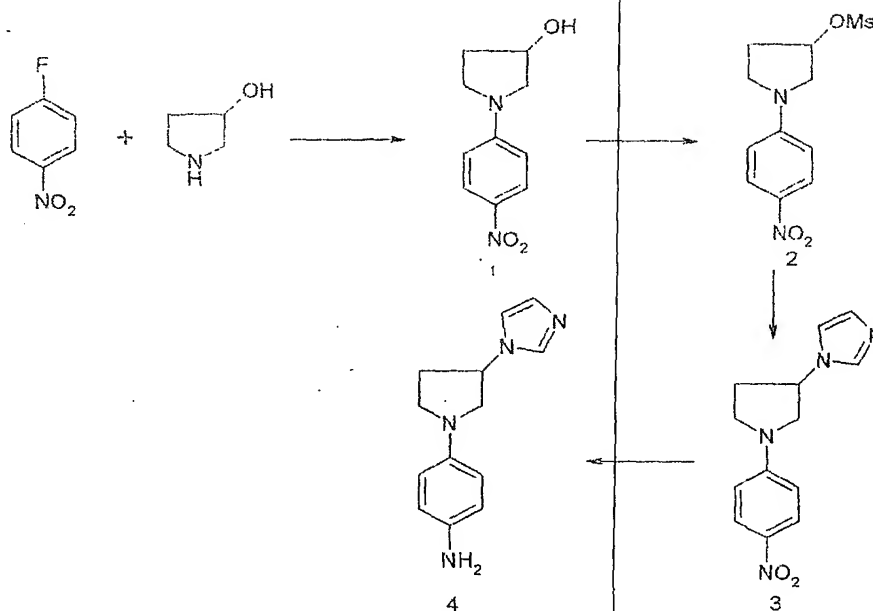
20 A partir de ce dispositif, il est possible de teindre les fibres kératiniques à partir d'un procédé qui comprend le mélange d'une composition tinctoriale comprenant au moins une base d'oxydation de formule (I) avec un agent oxydant, et l'application du mélange obtenu sur les fibres kératiniques pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

25 Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

EXEMPLESEXEMPLES DE SYNTHÈSE

Exemple 1 : synthèse de la 4-(3-imidazolyl-1-yl-pyrrolidin-1-yl)phénylamine

5



I. Synthèse de l'ester d'acide méthanesulfonique et de 1-(4-nitro-phényl)-pyrrolidin-3-yl (2)

10

A 83,3g (0,4mole) de N-(4-nitrophényl)-3-hydroxypyrrolidine en solution dans 625ml de THF anhydre et 72,7ml (0,6mole) de triéthylamine, on ajoute goutte à goutte 40ml (0,516mole) de chlorure de mésyle à 5°C. On laisse revenir à température ambiante, puis on verse dans la glace pour former un précipité.

15

Après essorage et séchage du précipité, on obtient 109 g de poudre jaune (2).

Point de fusion = 203°C

RMN <sup>1</sup>H (400MHz-DMSO) ppm 8.09(d, 2 H) ; 6.68(d, 2H) ; 5.47(m, 1H) ; 3.77-3.48 (m, 4H) ; 3.28(s, 3H) ; 2.35(m, 2H).

II. Synthèse du 1-[1-(4-nitro-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-1H-imidazole (3)

22g (0,0767mole) d'ester d'acide méthanesulfonique et de 1-(4-nitro-phényl)-pyrrolidin-3-yl (2) sont chauffés 2 heures à 95°C dans 170g d'imidazole (2,5 mole). Ce mélange est versé dans 1l d'eau glacée jusqu'à cristallisation. Après filtration et

5 séchage, on chromatographie la poudre jaune obtenue, éluant dichlorométhane et on récupère 14,5g de dérivé (3) (rendement 73,2%)

point de fusion =163°C

RMN <sup>1</sup>H (400MHz-DMSO) ppm 8.20(m, 2H) ; 7.87 (s, 1 H) ; 7.38(s, 1H) ; 7.06(s, 1H) ;  
6.81(m, 2H) ;5.17(m,1H) ; 4.06(m, 1H) ; de 3.79 à 3.65 (m,3H) ; 2.66(m,1H) ;  
10 2.50(m,1H) ;

Masse ESI+ : m/z=259 [M+]

III. Synthèse de la 4-(3-imidazolyl-1-yl-pyrrolidin-1-yl)phénylamine ; chlorhydrate (4)

15 13,5g (0,0522 mole) du dérivé précédent en solution dans 700ml d'éthanol sont hydrogénés en présence de palladium sur charbon sous une pression d'hydrogène de 8 bars. Après filtration du catalyseur, le dérivé (4) attendu est isolé sous forme de chlorhydrate. On obtient 13g de poudre blanche, rendement 82,7%.

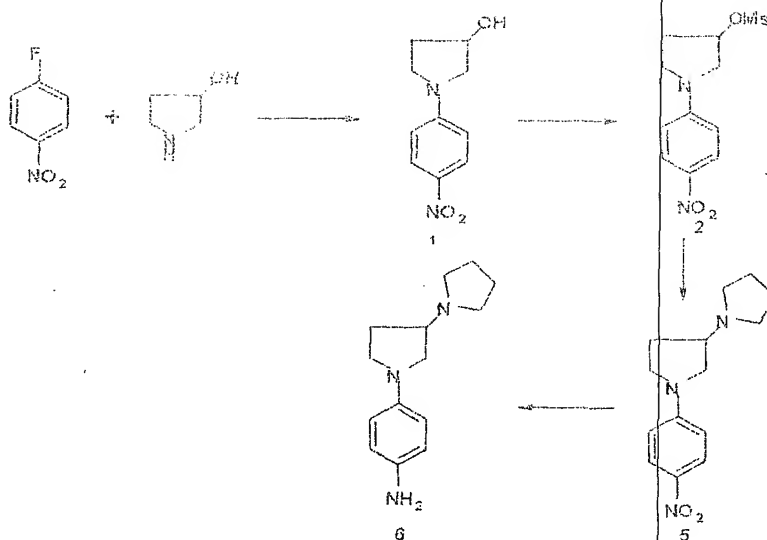
20 RMN <sup>1</sup>H (400MHz-DMSO) ppm 9.29(s, 1H) ; 7.84(t, 1 H) ; 7.71(t, 1H) ; 7.26(m, 2H) ;  
6.67(m, 2H) ; 5.29(m,1H) ; 3.77(m, 1H) ; 3.68 (m, 2H) ; 3.38(m, 1H) ; 2.51 (m,1H) ;  
2.46 (m, 1H) ;

Masse ESI+ : m/z=229 [M+]

25 Exemple 2 : synthèse du 4-(-[1,3']bipyrrolinyl-1'-yl)phénylamine



19



### I. Synthèse du 1'-(4-nitro-phenyl)-[1,3]bipyrrolidinyl (5)

5 g (0.0174 mole) de l'ester de l'acide méthanesulfonique et du 1-(4-nitro-phenyl)-pyrrolidin-3yl (2) sont chauffés 2 heures à 85°C dans 30 ml de pyrrolidine (mole). Ce mélange est versé dans de l'eau glacée jusqu'à cristallisation. Après filtration et séchage, on chromatographie la poudre jaune obtenue, éluant dichlorométhane/méthanol (98/2) et récupère 2,6 g de dérivé (5) .(rendement 53 %)

point de fusion=114°C

10 RMN 1H (400MHz-DMSO) ppm 8.04(m, 2H) ; 6.61(m, 2 H) ; 3.60(m, 2H) ; 3.40(m, 1H) ; 3.24(m, 1H) ; 2.86(m, 1H) ; 2.50(m, 2H) ; 2.16(m, 1H) ; 1.92(m, 1H) ; 1.70(m, 4H).

Masse ESI+ : m/z=262 [M+]

### 15 II. Synthèse de la 4-(-[1,3']bipyrrolinyl-1'-yl)phenylamine; chlorhydrate (6)

2,5 g (0,0096 mole) du dérivé précédent (5) en solution dans 400ml d'éthanol sont hydrogénés en présence de palladium sur charbon sous une pression d'hydrogène de 8 bars à une température de 50°C; après filtration du catalyseur, le dérivé (6) attendu est isolé sous forme de chlorhydrate. On obtient 1.3g de poudre blanche, rendement

20 44%.

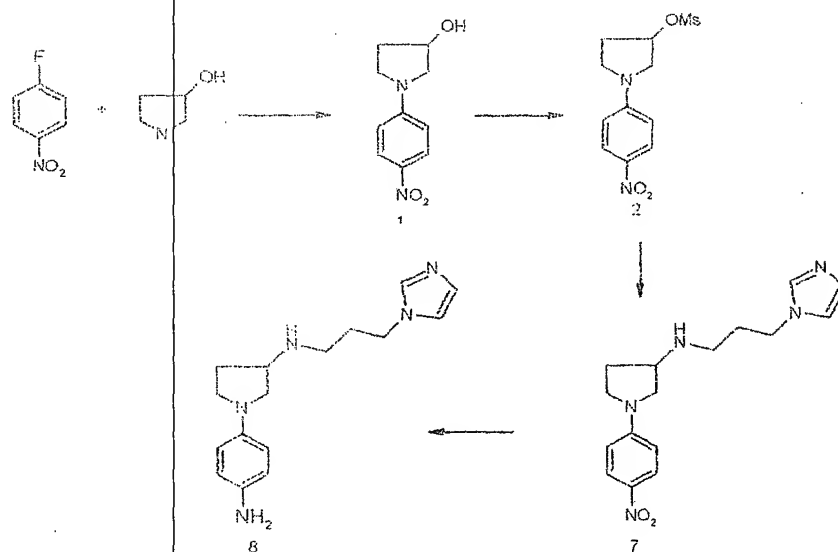
RMN 1H (400MHz-D2O) ppm 7.33(m, 2H) ; 6.86(m, 2H) ; 4.11(m, 1H) ; 3.75(m, 3H) ; 3.60 (m, 2H) ; 3.39(m, 1H) ; 2.60 (m, 1H) ; 2.31(m, 1H) ; 2.18(m, 2H), 2.06(m, 2H).

1er dépôt

20

Masse ESI<sup>+</sup> : m/z= 332 (M<sup>+</sup>)

Exemple 3 : synthèse de la [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(3-imidazol-1-yl-  
propyl)-amine



#### I. Synthèse de la [3-(imidazol-1-yl)-propyl]-[1-(4-nitro-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-amine

(7)

30 g (0,105 mole) de l'ester d'acide méthane sulfonique et de 1-(4-nitro-phényl)-pyrrolidin-3-yl (2) sont chauffés 18 heures à 90°C avec 120 g d'aminopropylimidazole (0,958 mole). Ce mélange est versé dans de l'eau glacée et le produit est extrait au dichlorométhane. On chromatographie la poudre jaune obtenue, éluant dichlorométhane/ méthanol (98/2) et récupère 15,2 g de dérivé (7) .(rendement 48,2 %)

Point de fusion=74°C

RMN <sup>1</sup>H (400MHz-DMSO) ppm 8.06(m, 2H) : 7.60(s, 1 H) : 7.15(s, 1H) : 6.84(s, 1H) :

6.5g (0.0206mole) du dérivé précédent (7) en solution dans 500ml d'éthanol sont hydrogénés en présence de palladium sur charbon sous 10bars; après filtration du catalyseur, le dérivé (8) attendu est isolé sous forme de chlorhydrate. On obtient 7.07g de poudre blanche, rendement 86%.

5

RMN 1H (400MHz-D2O) ppm 8.86(s, 1H); 7.63(d, 1 H); 7.55(d, 1H); 7.34(d, 2H); 6.83(d, 2H); 4.46(t, 1H); 4.13(m, 1H); 3.72(m, 1H); 3.61(m, 2H); 3.40(m, 1H); 2.58(m, 1H); 2.43(m, 1H); 2.31(m, 1H).

10 Masse ESI+ : m/z=286 [M+]

### EXEMPLES DE TEINTURE

#### 15 EXEMPLES 1 A 11 : TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

Exemples	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4-(3-Imidazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phenylamine (base)	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-	-	-	-
[1-(4-Amino-phenyl)-pyrrolidin-3-yl]-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine (base)	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-
4-[1,3']Bipyrrolidiny-1'-yl-phenylamine (base)	-	-	-	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>
2-(2,4-Diamino-phénoxy)-éthanol, dichlorhydrate (coupleur)	10 <sup>-3</sup>	-	-	-	10 <sup>-3</sup>	-	-	10 <sup>-3</sup>	-	-	-
3-Amino-2-chloro-6-méthyl-phénol, chlorhydrate (coupleur)	-	10 <sup>-3</sup>	-	-	-	-	-	-	10 <sup>-3</sup>	-	-
3,6-Diméthyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole (coupleur)	-	-	10 <sup>-3</sup>	-	-	10 <sup>-3</sup>	-	-	-	10 <sup>-3</sup>	-
2-méthyl-5-aminophénol (coupleur)	-	-	-	10 <sup>-3</sup>	-	-	10 <sup>-3</sup>	-	-	-	10 <sup>-3</sup>

# 1er dépôt

22

(coupleur)												
Support de teinture (1)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100g	100g	100g	100g	100g	100g	100g	100g	100g	100g	100g	100g

- les quantités de base et de coupleur sont exprimées en mole

(\*) Support de teinture (1) pH 9,5

Alcool éthylique à 96°	20,8 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,23g M.A
Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine-pentaacétique en solution aqueuse à 40 %	0,48g M.A
Alkyl en C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> polyglucoside en solution aqueuse à 60%	3,6g M.A
Alcool benzylique	2,0g
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0g
NH <sub>4</sub> Cl	4,32g
Ammoniaque à 20% de NH <sub>3</sub>	2,94 g

5 Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 9,5.

Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 min de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

10 Les résultats de teinture suivants ont été obtenus.

Exemples	1	2	3	4	5	6
----------	---	---	---	---	---	---

Exemples	7	8	9	10		11
Nuance observée	Violet	Bleu violet	Violet bleu	Violet chromatique	rouge	Violet

1er dépôt

24

EXEMPLES 12 A 29 : TEINTURE EN MILIEU ACIDE

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes :

Exemples	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
4-(3-Imidazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine (base)	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl]-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine (base)	-	-	-	-	-	-	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	-
4-[1,3']Bipyrrolidin-yl-1'-yl-phénylamine (base)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$
2-(2,4-Diamino-phénoxy)-éthanol, dichlorhydrate (coupleur)	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	$10^{-3}$	-	-	-	-	-
3-Amino-2-chloro-6-méthyl-phénol, chlorhydrate (coupleur)	-	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	$10^{-3}$	-	-	-	-
2-méthyl-5-aminophénol (coupleur)	-	-	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	$10^{-3}$	-	-	-
2-Amino-pyridin-3-ol (coupleur)	-	-	-	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	$10^{-3}$	-	-
3,6-Diméthyl-1H-pyrazolo[5,1-c][1,2,4]triazole (coupleur)	-	-	-	-	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	$10^{-3}$	-
6-Hydroxy-1-H-	-	-	-	-	-	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	$10^{-3}$	-	-	-	-	-	$10^{-3}$

- Les quantités de base et de coupleur sont exprimées en mole

(\*) Support de teinture (2) pH 7

Alcool éthylique à 96°	20 g
Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,23g M.A
Sel pentasodique de l'acide diéthylène triamine pentaacétique en solution aqueuse à 40 %	0,48g M.A
Alkyl en C <sub>8</sub> -C <sub>10</sub> polyglucoside en solution aqueuse à 60%	3,6g M.A
Alcool benzylique	2,0g
Polyéthylène glycol à 8 motifs d'oxyde d'éthylène	3,0 g
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,28 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,46 g

5 Au moment de l'emploi, chaque composition est mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids). On obtient un pH final de 7 .

Chaque mélange obtenu est appliqué sur des mèches de cheveux gris à 90 % de blancs. Après 30 min de pose, les mèches sont rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

10 Les résultats de teinture suivants ont été obtenus.

Exemples	12	13	14	15	16	17
Nuance observée	Bleu violet	Violet bleu	Violet	Violet gris	Violet rouge	Violet gris

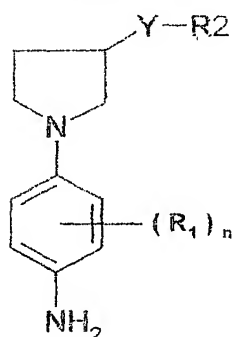
Exemples	18	19	20	21	22	23
Nuance observée	Bleu violet	Violet bleu	Violet	Violet gris	Violet rouge	Violet gris

Exemples	24	25	26	27	28	29
Nuance observée	Bleu violet	Violet bleu	Violet	Violet gris	Violet rouge	Violet gris

## REVENDICATIONS

1. Dérivés de para-phénylènediamine substitués par un groupement pyrrolidinyle de formule (I) et leurs sels d'addition



(I)

dans laquelle

- n est compris entre 0 et 4, étant entendu que lorsque n est supérieur ou égal à 2 alors les radicaux  $R_1$  peuvent être identiques ou différents,
- $R_1$  représente un atome d'halogène ; une chaîne hydrocarbonée en  $C_1-C_6$ , aliphatique ou alicyclique, saturée ou insaturée, un ou plusieurs atomes de carbone de la chaîne hydrocarbonée pouvant être remplacée par un ou plusieurs atomes d'oxygène, d'azote, de silicium, de soufre, par un groupement SO ou  $SO_2$ , le radical  $R_1$  ne comportant pas de liaison peroxyde, ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; cette chaîne pouvant être substituée par un ou plusieurs atomes d'halogène, un ou plusieurs radicaux hydroxyle, amino, mono- ou di-alkyl( $C_1-C_4$ )amino, tri-alkyl( $C_1-C_4$ )ammonium,
- Y représente une liaison covalente ou une chaîne alkylène en  $C_1-C_{14}$ , linéaire ou ramifiée, un ou plusieurs atomes de carbone de cette chaîne pouvant être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, de soufre, SO ou  $SO_2$  ; la chaîne pouvant être substituée par un radical hydroxyle, alcoxy en  $C_1-C_4$  amino



3. Dérivés selon la revendication 1 ou 2 dans lesquels  $R_1$  est un atome d'halogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aminoalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , un radical hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ .
4. Dérivés selon la revendication 1 ou 3 dans lesquels  $R_1$  est choisi parmi  
5 un radical méthyle, hydroxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxy, isopropyloxy, 2-hydroxyéthoxy.
5. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 dans lesquels Y est une liaison covalente.
6. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lesquels  
10 Y est une chaîne alkylène en  $C_1-C_8$  pouvant contenir un ou plusieurs motifs choisis parmi  $-O-$ ,  $-NR'-$  ou  $-NR'CO-$  avec  $R'$  représentant un hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .
7. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lesquels Y représente  $-O-$ ,  $-NR'-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$  ou  $-SO_2-$ .
- 15 8. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 dans lesquels  $R_2$  est un hétérocycle azoté.
9. Dérivés selon la revendication 8 dans lequel  $R_2$  est choisi parmi les cycles imidazolique, pyrrolidinique, pipérazinique, pipéridinique, triazolique diazépanique, pyrazolique.
- 20 10. Dérivés selon la revendication 8 ou 9 dans lesquels  $R_2$  est relié à Y par l'intermédiaire d'un des atomes d'azote de l'hétérocycle azoté.
11. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lesquels  $R_2$  est un carbocycle choisi parmi les cycloalkyle en  $C_4-C_7$ .
12. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lesquels  
25  $R_2$  est un radical phényle.
13. Dérivés selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 choisis parmi la 4-(3-Imidazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine, la 4-(3-[1,2,4]Triazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine, la 4-[1,3]Bipyrrolidinyl-1'-yl-phénylamine, la 4-[3-(4-Méthyl-pipérazin-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 4-[3-(4-Méthyl-[1,4]diazépan-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 4-[3-[2-(4-Méthyl-[1,4]diazépan-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 4-[3-[2-(4-Méthyl-pipérazin-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 4-[3-(2-Pyrrolidin-1-yl-éthoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 4-[3-(2-Pipéridin-1-yl-éthoxy)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la [1-(4-Amino-phényl)-

pyrrolidin-3-yl)-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine, la 2-Méthyl-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl)-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine, la 4-(3-Imidazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-2-méthyl-phénylamine, la 2-Méthyl-4-(3-[1,2,4]triazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine, la 4-[1,3']Bipyrrolidinyl-1'-yl-2-méthyl-phénylamine, la 2-Méthyl-4-[3-(4-méthyl-pipérazin-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 2-Méthyl-4-[3-(4-méthyl-[1,4]diazépan-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 2-Méthyl-4-[3-[2-(4-méthyl-[1,4]diazépan-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 2-Méthyl-4-[3-[2-(4-méthyl-pipérazin-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 4-(3-Pyrazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine, la 2-Méthyl-4-(3-pyrazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine, la 2-méthyl-4-[3-(2-pyrrolidin-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 2-Méthyl-4-[3-(2-pipéridin-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine.

#### 14. Dérivés selon la revendication 8 choisis parmi

la 4-(3-Imidazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine, la 4-[1,3']Bipyrrolidinyl-1'-yl-phénylamine, la 4-[3-(4-Méthyl-pipérazin-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 4-[3-[2-(4-Méthyl-pipérazin-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 4-[3-(2-Pyrrolidin-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 4-[3-(pipéridine-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 4-[3-(2-Pipéridin-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la [1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl)-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine, la 2-Méthyl-[1-(4-Amino-phényl)-pyrrolidin-3-yl)-(3-imidazol-1-yl-propyl)-amine, la 4-(3-Imidazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-2-méthyl-phénylamine, la 4-[1,3']Bipyrrolidinyl-1'-yl-2-méthyl-phénylamine, la 2-Méthyl-4-[3-(4-méthyl-pipérazin-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 2-Méthyl-4-[3-(pipéridine-1-yl)-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 2-Méthyl-4-[3-[2-(4-méthyl-pipérazin-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 4-(3-Pyrazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine, la 2-Méthyl-4-(3-pyrazol-1-yl-pyrrolidin-1-yl)-phénylamine, la 2-Méthyl-4-[3-(2-pyrrolidin-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine, la 2-Méthyl-4-[3-(2-pipéridin-1-yl)-éthoxy]-pyrrolidin-1-yl]-phénylamine.

#### 15. Composition tinctoriale comprenant à titre de base d'oxydation au

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16 comprenant une base d'oxydation additionnelle autre que les bases d'oxydation de formule (I) choisie parmi les para-phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques et leurs sels d'addition.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle la quantité de chacune des bases d'oxydation est comprise entre 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

19. Composition selon la revendication 17 dans laquelle la quantité de chacun des coupleurs est comprise entre 0,001 et 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 comprenant un milieu cosmétiquement acceptable approprié pour la teinture des fibres kératiniques.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 15 à 20 comprenant un agent oxydant.

22. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'on applique sur les fibres une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 10 à 20 en présence d'un agent oxydant pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

23. Procédé selon la revendication 22 dans lequel l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, les peracides et les enzymes oxydases.

24. Dispositif à plusieurs compartiments dans lequel un premier compartiment contient une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 15 à 20 et un deuxième compartiment contient un agent oxydant.

25. Utilisation de la composition définie aux revendications 15 à 21 pour la teinture de fibres kératiniques.

reque le 06/12/02

BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235-02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

OR 113 W 7250835

DEPARTSHEET: RM-4020-05

### Zu bis. von der Seiner-Abrechnung

75800 Paris Code, 08

Téléphone : 01 53 14 53 01 Télécopie : 01 42 93 59 30

Vos références pour ce dossier (facultatif)		OA02197/BN/MF	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0208514	
<b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères en espaces maximum)</b> Dérivés de para-phénylènediamine à groupement pyrrolidinyle substitué par un radical cyclique particulier et utilisation de ces dérivés pour la coloration de fibres kératiniques			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'ORÉAL 14, rue Royale 75008 PARIS France			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		SABELLE	
Prénoms		Stéphane	
Adresse	Rue	5, Rue de la Harpe	
	Code postal et ville	75005	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		RAMOS	
Prénoms		Laure	
Adresse	Rue	79 Bd du Maréchal JOFFRE	
	Code postal et ville	92340	BOURG LAREINE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LEDUC	
Prénoms		Madeleine	



